

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-235449

(43)Date of publication of application : 09.09.1997

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
 C08G 59/24
 C08K 3/00
 C08K 5/521
 H01L 23/29
 H01L 23/31

(21)Application number : 08-344716

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 25.12.1996

(72)Inventor : SHIMIZU TAKESHI
 TOKUNAGA ATSUTO
 TANAKA MASAYUKI

(30)Priority

Priority number : 07343947 Priority date : 28.12.1995 Priority country : JP

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION

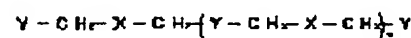
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin composition improved in flame retardancy, high-temperature reliability, soldering-heat resistance, package filling properties and reliability of humidity resistance by mixing an epoxy resin with a curing agent, a specified amount of an inorganic filler and a phosphoric ester compound.

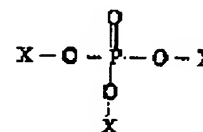
SOLUTION: This composition is prepared by melt-mixing 0.05-15wt.% epoxy resin (A) essentially consisting of a biphenyl type epoxy component having a structure represented by formula I (wherein R1 to R8 are each H, a 1-4 C alkyl or a halogen) with a curing agent (B) which cures component A, is represented by formula II (wherein m is 0 or greater; X is an aromatic group; Y is a monovalent or bivalent aromatic group having a phenol group) and is used in such an amount that the chemical equivalent ratio of the curing functional groups of component B to the epoxy groups of component A is 0.5-1.5, 85-98wt.%, based on the resin composition, inorganic filler (C) (e.g. amorphous silica), 0.01-10wt.% (in terms of the phosphorus atoms), based on the components except component C, phosphoric ester compound (C) having a structure represented by formula III (wherein X is an at least monovalent aromatic group) in the molecule and an ion-trapping agent.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.08.2002

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The epoxy resin constituent whose content of a minerals bulking agent (C) an epoxy resin (A), a curing agent (B), a minerals bulking agent (C), and a phosphoric ester compound (D) are contained, and is 80 % of the weight or more to a constituent.

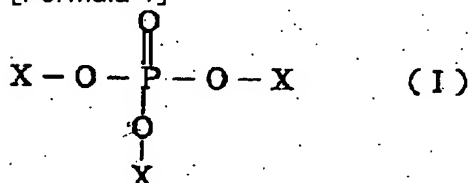
[Claim 2] The epoxy resin constituent according to claim 1 whose rate of an epoxy resin (A) in an epoxy resin constituent is the amount from which the amount from which the chemical equivalent ratio of the hardenability functional group of the 0.05 – (B) component is set to 0.5–1.5, and the Lynn atom of a phosphoric ester compound (D) which it has comparatively become 0.01 – 10% of the weight of a component except a minerals bulking agent. [of 15 % of the weight and a curing agent (B)] [comparatively as opposed to the epoxy group of the (A) component]

[Claim 3] The epoxy resin constituent according to claim 1 or 2 whose Lynn atom of a phosphoric ester compound is a pentavalent thing.

[Claim 4] claims 1-3 whose phosphoric ester compounds are what has an aromatic series radical -- an epoxy resin constituent given in either.

[Claim 5] claims 1-4 whose phosphoric ester compounds (D) are what has the structure of the following chemical formula (I) in a molecule — an epoxy resin constituent given in either.

[Formula 1]



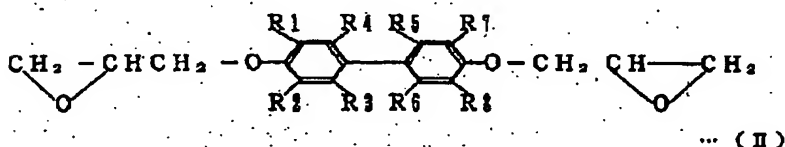
(Among Formula I, even if X is the same, it may differ, and it means the aromatic series radical more than univalent.)

[Claim 6] claims 1-5 which are those in which an epoxy resin constituent contains an ion scavenger -- an epoxy resin constituent given in either.

[Claim 7] The epoxy resin constituent according to claim 6 whose ion scavenger is a hydrotalcite system compound.

[Claim 8] claims 1-7 to which an epoxy resin (A) uses as an indispensable component the biphenyl mold epoxy component which has the structure of the following chemical formula (II) -- an epoxy resin constituent given in either.

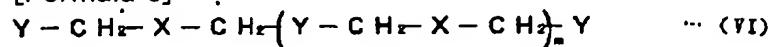
[Formula 2]



(However, R1 -R8 in a formula shows the alkyl group or halogen atom of a hydrogen atom and carbon numbers 1-4)

[Claim 9] claims 1-8 which as an indispensable component the phenolic compound (VI) a curing agent is indicated to be to a bottom type -- an epoxy resin constituent given in either.

[Formula 3]



(The univalent or divalent aromatic series radical which may differ even if m of zero or more integers and X is the same in Formula III, may differ even if a divalent aromatic series radical and Y are the same, and has a phenolic group.)

[Claim 10] claims 1-9 whose 50% of the weight or more of a phosphoric ester compound is furthermore a with a molecular weight of 300 or more thing -- an epoxy resin constituent given in either.

[Claim 11] claims 1-10 to which the content of a minerals bulking agent (C) is characterized by being 85 - 98% of the weight of a resin constituent -- an epoxy resin constituent given in either.

[Claim 12] claims 1-11 whose oxygen indices of the constituent after hardening are 42% or more -- an epoxy resin constituent given in either.

[Claim 13] claims 1-12 which are the objects for the semi-conductor closures -- one of epoxy resin constituents.

[Claim 14] The semiconductor device to which the closure of the semiconductor device was carried out with the epoxy resin constituent according to claim 13.

[Claim 15] The manufacture approach of the epoxy resin constituent characterized by carrying out melting mixing of an epoxy resin (A), a curing agent (B), a minerals bulking agent (C), and the phosphoric ester compound (D). (However, the loadings of a minerals bulking agent (C) are 80 % of the weight or more to a constituent)

[Claim 16] The manufacture approach of the epoxy resin constituent characterized by carrying out melting mixing of an epoxy resin (A), a curing agent (B), a minerals bulking agent (C), a phosphoric ester compound (D), and the ion scavenger. (However, the loadings of a minerals bulking agent (C) are 80 % of the weight or more to a constituent)

[Claim 17] The manufacture approach of an epoxy resin constituent according to claim 16 that an ion scavenger is a hydrotalcite system compound.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-235449

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08L 63/00	NHQ		C08L 63/00	NHQ
C08G 59/24			C08G 59/24	
C08K 3/00	NKT		C08K 3/00	NKT
5/521	NLB		5/521	NLB
H01L 23/29			H01L 23/30	R
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全13頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-344716	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)12月25日	(72) 発明者	清水 健 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平7-343947	(72) 発明者	徳永 淳人 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
(32) 優先日	平7(1995)12月28日	(72) 発明者	田中 正幸 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン系難燃剤、アンチモン系難燃剤を必ずしも使用することなく、難燃性、成形性、信頼性および半田耐熱性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 エポキシ樹脂 (A)、硬化剤 (B)、無機質充填剤 (C)、リン酸エステル化合物 (D) を含有し、無機質充填剤 (C) の含有量が組成物に対して80重量%以上であるエポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

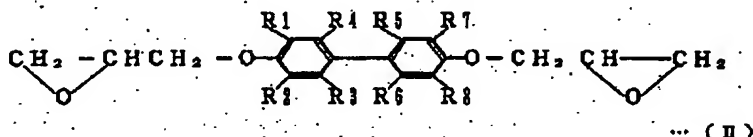
【請求項1】エポキシ樹脂（A）、硬化剤（B）、無機質充填剤（C）およびリン酸エステル化合物（D）を含有し、無機質充填剤（C）の含有量が組成物に対して80重量%以上であるエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】エポキシ樹脂組成物中の、エポキシ樹脂（A）の割合が0.05～15重量%、硬化剤（B）の割合が、（A）成分のエポキシ基に対する（B）成分の硬化性官能基の化学当量比が0.5～1.5となる量、リン酸エステル化合物（D）の割合が、それが有するリン原子が、無機質充填剤を除く成分の0.01～10重量%となる量である請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】リン酸エステル化合物のリン原子が5価のものである請求項1または2記載のエポキシ樹脂組成物。

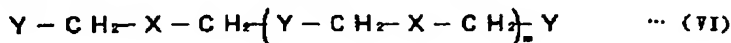
【請求項4】リン酸エステル化合物が、芳香族基を有するものである請求項1～3いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】リン酸エステル化合物（D）が下記化学式



（ただし、式中のR1～R8は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはハロゲン原子を示す）

【請求項9】硬化剤が下式に示されるフェノール化合物



（式III）においてmは0以上の整数、Xは同一でも異なってもよく、2価の芳香族基、Yは同一でも異なってもよく、フェノール基を有する1価または2価の芳香族基。

【請求項10】さらにリン酸エステル化合物の50重量%以上が分子量300以上のものである請求項1～9いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項11】無機質充填剤（C）の含有量が、樹脂組成物の85～98重量%であることを特徴とする請求項1～10いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項12】硬化後の組成物の酸素指数が42%以上である請求項1～11いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

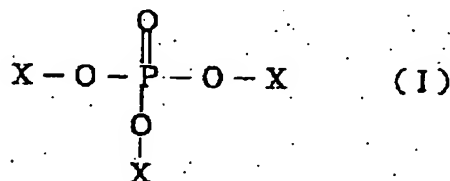
【請求項13】半導体封止用である請求項1～12いずれかのエポキシ樹脂組成物。

【請求項14】請求項13に記載のエポキシ樹脂組成物で、半導体素子が封止された半導体装置。

【請求項15】エポキシ樹脂（A）、硬化剤（B）、無機質充填剤（C）、リン酸エステル化合物（D）を溶解混合することを特徴とするエポキシ樹脂組成物の製造方

（I）の構造を分子中に有するものである請求項1～4いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【化1】



10 （式I中、Xは同一でも異なってもよく、1価以上の芳香族基を意味する。）

【請求項6】エポキシ樹脂組成物がイオン捕捉剤を含有するものである請求項1～5いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項7】イオン捕捉剤がハイドロタルサイト系化合物である請求項6記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項8】エポキシ樹脂（A）が下記化学式（II）の構造を有するビフェニル型エポキシ成分を必須成分とする請求項1～7いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【化2】

（VI）を必須成分とする請求項1～8いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【化3】



法。（ただし無機質充填剤（C）の配合量が組成物に対して80重量%以上である）

【請求項16】エポキシ樹脂（A）、硬化剤（B）、無機質充填剤（C）、リン酸エステル化合物（D）およびイオン捕捉剤を溶解混合することを特徴とするエポキシ樹脂組成物の製造方法。（ただし無機質充填剤（C）の配合量が組成物に対して80重量%以上である）

【請求項17】イオン捕捉剤がハイドロタルサイト系化合物である請求項16記載のエポキシ樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、難燃性、高温信頼性および半田耐熱性に優れるエポキシ樹脂組成物、詳しくは半導体封止用エポキシ樹脂組成物および半導体装置に関するものである。

【0002】半導体装置などの電子回路部分の封止方法としては、経済性、生産性、物性のバランスの点からエポキシ樹脂、硬化剤、無機質充填剤からなる封止用樹脂を用いた封止方法が中心になっている。近年の半導体装

置の薄型・高密度化により、半導体装置に対する半田耐熱性・高温信頼性・耐湿信頼性などの要求は高まっており、それに従って封止用樹脂への要求もより高まっている。

【0003】これら半導体装置などの電子部品には安全性確保のために、UL規格により難燃性の付与が義務づけられている。このため、これまで封止用樹脂には、難燃剤として臭素化エポキシ樹脂などのハロゲン化物系難燃剤が、また難燃助剤として三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物が添加されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、環境問題に対する意識が高まってきており、半導体封止用樹脂に難燃剤として使用される種々の化合物に対しても課題が指摘されている。

【0005】一方、ハロゲン化物難燃剤が配合されたエポキシ樹脂組成物で封止された半導体装置を高温環境においた場合に、半導体装置の信頼性が低下するという問題があった。

【0006】またアンチモン化合物を含有させた場合、樹脂の廃棄物の処理の手間が憂慮されている。

【0007】さらに半導体装置の半田耐熱性および高温信頼性、また半導体素子を封止する際のパッケージ充填性に対して、さらなる改良が要望されていた。

【0008】本発明は、従来の難燃剤であるハロゲン化物系難燃剤、アンチモン化合物を必ずしも使用しなくとも難燃性、高温信頼性、半田耐熱性、パッケージ充填性に代表される成形性に優れたエポキシ樹脂組成物の提供を課題とするものであり、さらに耐湿信頼性が要求される場合には、その特性を向上させるエポキシ樹脂組成物の提供を課題とするものである。

【0009】

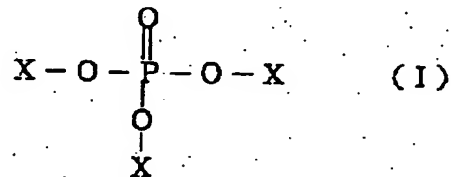
【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

(1) エポキシ樹脂 (A)、硬化剤 (B)、無機質充填剤 (C)、リン酸エステル化合物 (D) を含有し、無

機質充填剤 (C) の含有量が組成物に対して 80 重量% 以上であるエポキシ樹脂組成物、(2) エポキシ樹脂組成物中の、エポキシ樹脂 (A) の割合が 0.05~15 重量%、硬化剤 (B) の割合が、(A) 成分のエポキシ基に対する (B) 成分の硬化性官能基の化学当量比が 0.5~1.5 となる量、リン酸エステル化合物 (D) の割合が、それが有するリン原子が、無機質充填剤を除く成分の 0.01~10 重量% となる量である前記

(1) 記載のエポキシ樹脂組成物、(3) リン酸エステル化合物のリン原子が 5 価のものである前記 (1) または (2) 記載のエポキシ樹脂組成物、(4) リン酸エステル化合物が、芳香族基を有するものである前記 (1) ~ (3) いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物、(5) リン酸エステル化合物 (D) が下記化学式 (I) の構造を分子中に有するものである請求項 1~4 いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物、

【化 4】

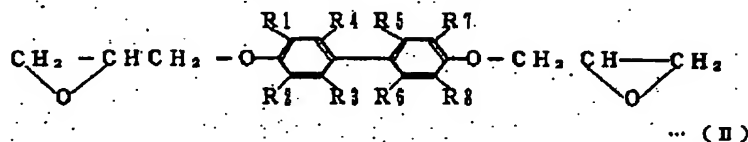


(式中、X は同一でも異なっていてもよく、1 価以上の芳香族基を意味する。)

(6) エポキシ樹脂組成物がイオン捕捉剤を含有するものである前記 (1) ~ (5) いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物、(7) イオン捕捉剤がヒドロタルサイト系化合物である前記 (6) 記載のエポキシ樹脂組成物、(8) エポキシ樹脂 (A) が下記化学式 (II) の構造を有するビフェニル型エポキシ成分を必須成分とする前記 (1) ~ (7) いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

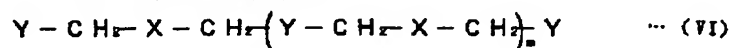
【0010】

【化 5】



(ただし、式中の R1 ~ R8 は、水素原子、炭素数 1~4 のアルキル基またはハロゲン原子を示す)

(9) 硬化剤が下式に示されるフェノール化合物 (VI) を必須成分とする前記 (1) ~ (8) いずれかに記載のエ



(式 VI) において m は 0 以上の整数、X は同一でも異なっていてもよい 2 価の芳香族基、Y は同一でも異なっていてもよく、フェノール基を有する 1 価または 2 価の芳香族基)、(10) リン酸エステル化合物の 50 重量%

ポキシ樹脂組成物。

【0011】

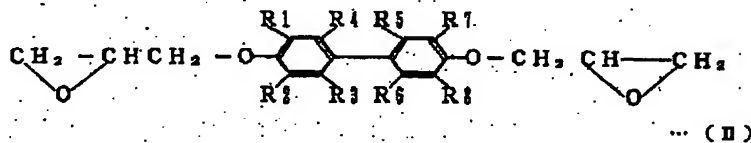
【化 6】

以上が分子量 300 以上のものである前記 (1) ~

(9) いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物、(11) 無機質充填剤 (C) の含有量が、樹脂組成物の 85~98 重量%であることを特徴とする前記 (1) ~ (10)

いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【0012】(12)硬化後の組成物の酸素指数が42%以上である前記(1)～(11)いずれかに記載のエポキシ樹脂組成物、(13) 半導体封止用である前記(1)～(12)いずれかのエポキシ樹脂組成物、(14) 前記(13)に記載のエポキシ樹脂組成物で、半導体素子が封止された半導体装置、および製造方法の発明として、(15)エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、無機質充填剤(C)、リン酸エステル化合物(D)を溶融混合することを特徴とするエポキシ樹脂組成物の製造方法(ただし無機質充填剤(C)の配合量が組成物に対して80重量%以上である)、(16)エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、無機質充填剤(C)、リン酸エステル化合物(D)およびイオン捕捉剤を溶融混合することを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物の製造方法。(ただし無機質充填剤(C)の配合量が組成物に対して80重量%以上である)(17)イオン捕捉剤がハイドロタルサイト系化合物である前記(16)の半導体封止用エポキシ樹脂組成物の製造方法、からなる。



(ただし、式中のR1～R8は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはハロゲン原子を示す)。

【0017】そして、エポキシ樹脂(A)は、上記化学式(I)で表される骨格を有するビスフェニル型エポキシ樹脂を50重量%以上、特に70重量%以上含有することが好ましい。

【0018】上記式(I)で表されるエポキシ樹脂骨格の好ましい具体例としては、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ビスフェニル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-тетрамethylbisphenol、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-тетрамethyl-2-クロロビスフェニル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-тетрамethyl-2-ブロモビスフェニル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-тетраethylbisphenol、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-тетрабутилbisphenol、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ビスフェニル、および4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-тетрамethylbisphenolなどが挙げられ、それぞれ単独でも、または混合系で用いる場合でも十分に効果を発揮する。また上

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成を詳述する。本発明において「重量」とは「質量」を意味する。

【0014】本発明におけるエポキシ樹脂(A)は分子内にエポキシ基を複数個もつものならば特に限定されず、これらの具体例としては、例えばクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂およびハロゲン化エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0015】これらのエポキシ樹脂(A)のなかで特に本発明において好ましく使用されるものは、ハンダ耐熱性が優れるという点で、下記一般式(II)で表される骨格を有するビスフェニル型エポキシ樹脂を必須成分として含有するものである。

【0016】

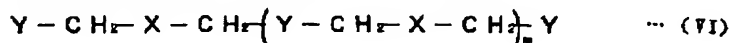
【化7】

記エポキシ樹脂においては、そのエポキシ基の開環による重合体も範囲に含まれる。

【0019】本発明において、エポキシ樹脂(A)の配合量は、成形性および接着性の観点から、エポキシ樹脂組成物において、通常0.05～15重量%、さらに好ましくは2～15重量%、またさらに好ましくは2～9重量%である。少ないと成形性や接着性が不十分になったり、多いと硬化物の線膨張係数が大きくなり、硬化物の低応力化が困難となる傾向がある。

【0020】本発明における硬化剤(B)は、エポキシ樹脂(A)と反応して硬化させるものであれば特に限定されない。通常はフェノール性水酸基を有する化合物、酸無水物を有する化合物、アミン類が使用され、フェノール性水酸基を有する化合物が好ましい。このような化合物、すなわちフェノール性水酸基を2個以上分子内に有する化合物の具体例としては、たとえばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、下記式(IV)で示されるフェノールp-キシリレンコポリマー(いわゆるフェノールアラール樹脂)、ビスフェノールAやレゾルシンなどから合成される各種ノボラック樹脂、トリス(ヒドロキシフェニル)メタン、ジヒドロビスフェニルなどの多種多価フェノール化合物、ポリビニルフェノールが例示される。

【化8】



(式VIにおいてmは0以上の整数、Xは同一でも異なってもよい2価の芳香族基、Yは同一でも異なってもよく、フェノール基を有する1価または2価の芳香族基。)

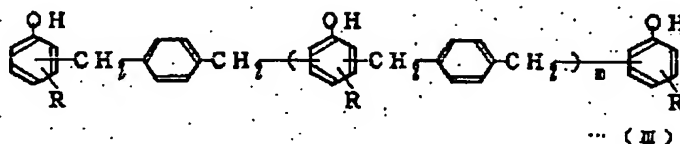
【0021】また酸無水物を有する化合物としては、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸などが例示される。またアミン類としてはメタフェニレンジアミン、ジ(アミノフェニル)メタン(通称ジアミノジフェニルメタン)、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミンなどが例示される。半導体封止用としては耐熱性、耐湿性および保存性の点から、フェノール系硬

化剤が好ましく用いられ、用途によっては2種類以上の硬化剤を併用してもよい。

【0022】またフェノール系硬化剤としては、得られる半導体装置の吸水性が低く半田耐熱性が優れるという点で、下記式(III)で表される構造を有するフェノールアラルキル樹脂を含有するものであることが好ましく、その配合量としては硬化剤の50%以上であることが好ましい。

【0023】

【化9】



【0024】(式中のRは同一でも異なってもよく、水素原子または有機基を表す。特に水素原子またはメチル基が好ましい。mは0以上の整数である。) 上記構造式でmが3以下の構造を90重量%以下もつものがさらに好ましい。

【0025】本発明において、硬化剤(B)の配合量は、樹脂組成物全体に対して通常0.5~20重量%、好ましくは1~10重量%、さらに好ましくは1~9重量%である。さらには、エポキシ樹脂(A)と硬化剤

(B)の配合比は、機械的性質および耐湿信頼性の点から(A)のエポキシ基に対する(B)の硬化性の官能基の化学当量比が0.5~1.5、特に0.8~1.2の範囲にあることが好ましい。

【0026】また本発明においてエポキシ樹脂(A)と硬化剤(B)の硬化反応を促進するために硬化触媒を用いてもよい。硬化触媒は硬化反応を促進するものならば特に限定されず、例えば、2-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、 α -メチルベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7などの三級アミン化合物、ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、テトラキス(アセチルアセト)ジルコニウム、トリ(アセチルアセト)アルミニウムなどの有機金属化合物およびトリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ(p-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホス

フィンなどの有機ホスフィン化合物があげられる。なかでも耐湿性の点から、有機ホスフィン化合物が好ましく用いられる。これらの硬化触媒は、用途によっては2種類以上を併用してもよく、その添加量は、エポキシ樹脂(A)100重量部に対して0.1~10重量部の範囲が好ましい。

【0027】本発明における無機質充填剤(C)としては、非晶性シリカ、結晶性シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、マグネシア、クレー、タルク、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、酸化アンチモン、アスベスト、ガラス繊維などがあげられるが、なかでも非晶性シリカは線膨張係数を低下させる効果が大きく、低応力化に有効なため好ましく用いられる。非晶性シリカは任意の製造方法で製造することができる。たとえば結晶性シリカを熔融する方法、各種原料から合成する方法などがあげられる。

【0028】本発明における非晶性シリカの形状および粒径は特に限定されないが、平均粒径3 μ m以上40 μ m以下の球状粒子を無機質充填剤中に60重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上含有することが流動性の点から好ましい。

【0029】ここでいう平均粒子径は累積重量50%になる粒径(メジアン径)を意味する。本発明において無機質充填剤(C)の割合は難燃性、成形性および低応力性の点から樹脂組成物全体の、好ましくは80~98重量%、さらに好ましくは85~98重量%である。

【0030】本発明の(D)成分であるリン酸エステル化合物とは、化学構造で「P-O-R」(Rは有機基)の結合を有する化合物を言い、通常はリン原子が3価のものまたは5価のものが使用される。3価のものとしては、ホスファイト化合物、ホスホナイト化合物、ホスフィナイト化合物がある。一方5価のリン原子を有するも

格を含有するものであることが好ましい。

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{X} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{X} \end{array} \quad (\text{I})$$

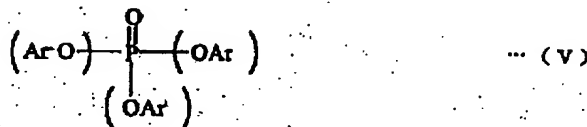
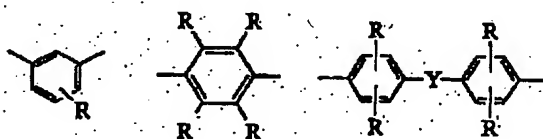
(式中、Xは同一でも異なってもよく、1価以上の芳香族基を意味する。)

さらに具体的には下式 (IV) 及び (V) で示される化合物が示される。

【化 1 1】

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{ArO})_k - \text{C} - \left[\left(\text{O}-\text{X}-\text{O}-\text{C} \right)_n - \text{OAr} \right]_{3-k-m} \\ \parallel \\ (\text{OAr})_m \end{array} \quad \text{--- (IV)}$$

X:



性、半田耐熱性の観点から好ましい。また本発明の組成物では、組成物中に3価のリン原子を有するリン酸エステルを配合して、組成物中での酸化によって5価のリン原子を有するリン酸エステルとしたものでも同様の効果が得られる。リン酸エステル化合物は、エステル結合が加水分解し、さらに他のリン原子と結合し、P-O-P結合をもつもの、すなわち縮合物であってもよい。

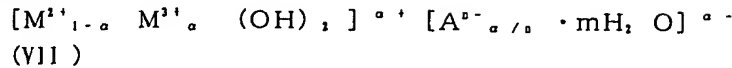
【0035】本発明におけるリン酸エステル化合物は化学構造の異なるものや、分子量の異なるものの混合物であってもよい。リン酸エステル化合物の添加量は、難燃性、半田耐熱性および耐湿信頼性の観点から、エポキシ樹脂組成物中における無機充填剤を除く成分に対して、リン酸エステル化合物のリン原子の量が、下の量として好ましくは0.01重量%、さらに0.1重量%、上の量として10重量%さらに5重量%の順に好ましい。

【0038】イオン交換体とは、イオンの交換を行う機能を有する物質を意味し、例えばイオンを有する溶液が接触すると、物質中のイオンが溶液中に出る一方、溶液のイオンが物質の中に取り込まれる機能を有するものをいう。

【００３６】またリン酸エステル化合物の分子量としては、３００以上、さらに５００以上のものを、リン酸エステル中に５０重量％以上もつものであることが、耐湿 50

【0039】ハイドロタルサイト系化合物とは、一般的には下記式（VII）で示される不定比化合物複合金属化

合物、およびその焼成により水および A^{n-} 基が一部または全部脱離した化合物を言う。



ここで M^{1+} は金属の2価の正イオンを意味し、マグネシウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅の2価の正イオンが例示される。

【0041】また M^{3+} は金属の3価の正イオンを意味し、アルミ、鉄、クロム、コバルト、インジウムの3価の正イオンが例示される。

【0042】また A^{n-} は n 価の負イオンを意味し、 OH^- 、 Br^- 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、 CH_3COO^- 、 $C_6H_5(OH)COO^-$ 、酒石酸イオン、シュウ酸イオン、サリチル酸イオンなどが例示される。

【0043】 α は、イオン捕捉性を有する化学構造とするために、通常は0を超え0.33以下である。 m は0以上の数を示す。

【0044】通常 M^{1+} としてマグネシウムイオン、 M^{3+} としてアルミニウムイオン、 A^{n-} として CO_3^{2-} のものが使用できる。

【0045】ハイドロタルサイト系化合物の好ましい具体例としては、(VII)式で表されるものとして、 $Mg_{0.6}Al_1(OH)_3CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 、 $Mg_{0.6}Al_1(OH)_3CO_3$ 、 $Mg_{0.6}Al_{1.6}(OH)_3CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 、 $Mg_{0.6}Al_{1.6}(OH)_3CO_3$ 、 $Mg_{0.6}Al_1(OH)_3CO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Mg_{0.6}Al_1(OH)_3CO_3$ 、また(VI)式で表されるものから水および負イオンが脱離したものとして $Mg_{0.66}Al_{1.036}O_{1.176}$ 、 $Mg_{0.7}Al_{1.03}O_{1.15}$ 、 $Mg_{0.75}Al_{1.015}O_{1.125}$ 、 $Mg_{0.8}Al_{1.02}O_{1.1}$ などが挙げられる。水および負イオンが脱離したハイドロタルサイト系化合物は、(VII)で表されるハイドロタルサイト系化合物を、400～900℃、好ましくは500～700℃で焼成処理することにより得ることができる。

【0046】本発明において、ハイドロタルサイト系化合物を配合する場合、その添加量は組成物全体の0.01～5重量%、好ましくは0.02～3重量%、特に好ましくは0.03～1重量%である。少ないと添加による効果がなく、多いと半田耐熱性が低下する傾向がある。

【0047】また、本発明のエポキシ樹脂組成物には、シランカップリング剤が配合されるのが好ましい。シランカップリング剤としては、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基などの加水分解性基および有機基がケイ素原子に直結したもの、ならびにその部分加水分解縮合物が一般的に用いられる。加水分解性の基としてはアルコキシ基、なかでも、メトキシ基、エトキシ基が好ましく用いられる。有機基としては、炭化水素基や窒素原子、酸素原子、ハロゲン原子、硫黄原子などによって置換さ

【0040】

【化12】

れた炭化水素基が使用することができる。特にアミノ基を有する有機基を有するシランカップリング剤、エポキシ基を有する有機基を有するシランカップリングが好ましく用いられ、さらに2級アミノ基を有するシランカップリング剤が好ましい。

10 【0048】本発明のエポキシ樹脂組成物には、上記したもの以外に、カーボンブラック、酸化鉄などの着色剤、シリコーンゴム、オレフィン系共重合体、変性ニトリルゴム、変性ポリブタジエンゴム、変性シリコーンオイルなどのエラストマー、ポリエチレンなどの熱可塑性樹脂、長鎖脂肪酸、長鎖脂肪酸の金属塩、長鎖脂肪酸のエステル、長鎖脂肪酸のアミド、パラフィンワックスなどの離型剤および有機過酸化物などの架橋剤を任意に添加することができる。

20 【0049】本発明においては、ハロゲン化エポキシ樹脂などのハロゲン化合物などの難燃剤、三酸化アンチモンなどの各種難燃助剤も配合できるが、半導体装置としての信頼性を低下させる傾向があることから、ハロゲン原子およびアンチモン原子それぞれが、樹脂組成物に対して0.2重量%以下、0.1重量%以下、さらに0.01重量%以下、さらには実質的に配合されていないことが好ましい。

【0050】また本発明のエポキシ樹脂組成物においてはエポキシ樹脂の硬化後の状態での酸素指数が42%以上であることが、難燃性、高温信頼性、成形性の観点から好ましい。

30 【0051】本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記の原料を混合した後、熔融混練することが好ましく、たとえばバンバリーミキサー、ニーダー、ロール、単軸もしくは二軸の押出機およびコニーダーなどの公知の混練方法を用いて熔融混練することにより製造される。熔融温度としては60～130℃の範囲が好ましい。さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物によって半導体素子を封止し半導体装置となる。

40 【0052】ここで半導体装置とは、トランジスタやダイオード、抵抗、コンデンサーなどを半導体素子や基板の上に集積し配線して作った電子回路（集積回路）のことを指し、広くは本発明のエポキシ樹脂組成物により封止した電子部品を指す。

【0053】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の%は重量部を示す。

【0054】実施例 比較例

表1に示した成分を、表2に示した組成比でミキサーによりドライブレンドした。これを、ロール表面温度90℃のミキシングロールを用いて5分間加熱混練した後、

冷却・粉碎して半導体封止用エポキシ樹脂組成物を製造した。

【0055】この樹脂組成物を用い、低圧トランスファ成形法により175℃、キュアタイム2分間の条件で成形し、さらに180℃、5時間の条件でポストキュアして下記の物性測定法により各樹脂組成物の物性を評価した。

【0056】半田耐熱性：表面にAl配線を蒸着した模擬半導体を搭載した、チップサイズ12×12mmの160pinQFP（クアッドフラットパッケージ）を20個成形し、85℃/85%RTで所定時間加湿後、最高温度245℃のIRリフロー炉で加熱処理し、外部クラックの発生数を調べた。

【0057】吸水率：半田耐熱性試験に用いるのと同じ160pinQFPを85℃/85%RTで所定時間加湿後、樹脂組成物の吸水率を測定した。

【0058】高温信頼性：模擬半導体素子を搭載した1

6pinDIP（デュアルインラインパッケージ）を用い、200℃での高温信頼性を評価し累積故障率63%になる時間を求め高温特性寿命とした。

【0059】難燃性試験：5"×1/2"×1/16"の燃焼試験片を上記と同様に成形・ポストキュアし、UL94規格に従い難燃性を評価した。

【0060】酸素指数：5"×1/2"×1/8"の試験片を成形・ポストキュアし、JIS K7201に従い燃焼限界点における各ガスの体積濃度を求めた。

10 酸素指数(%) = [酸素] / ([酸素] + [窒素])

【0061】PKG充填性（パッケージ充填性）：半田耐熱試験に用いる160pinQFPを成形後に目視および顕微鏡を用いて観察し、未充填・ボイドの有無を調べた。

【0062】結果を表3に示す。

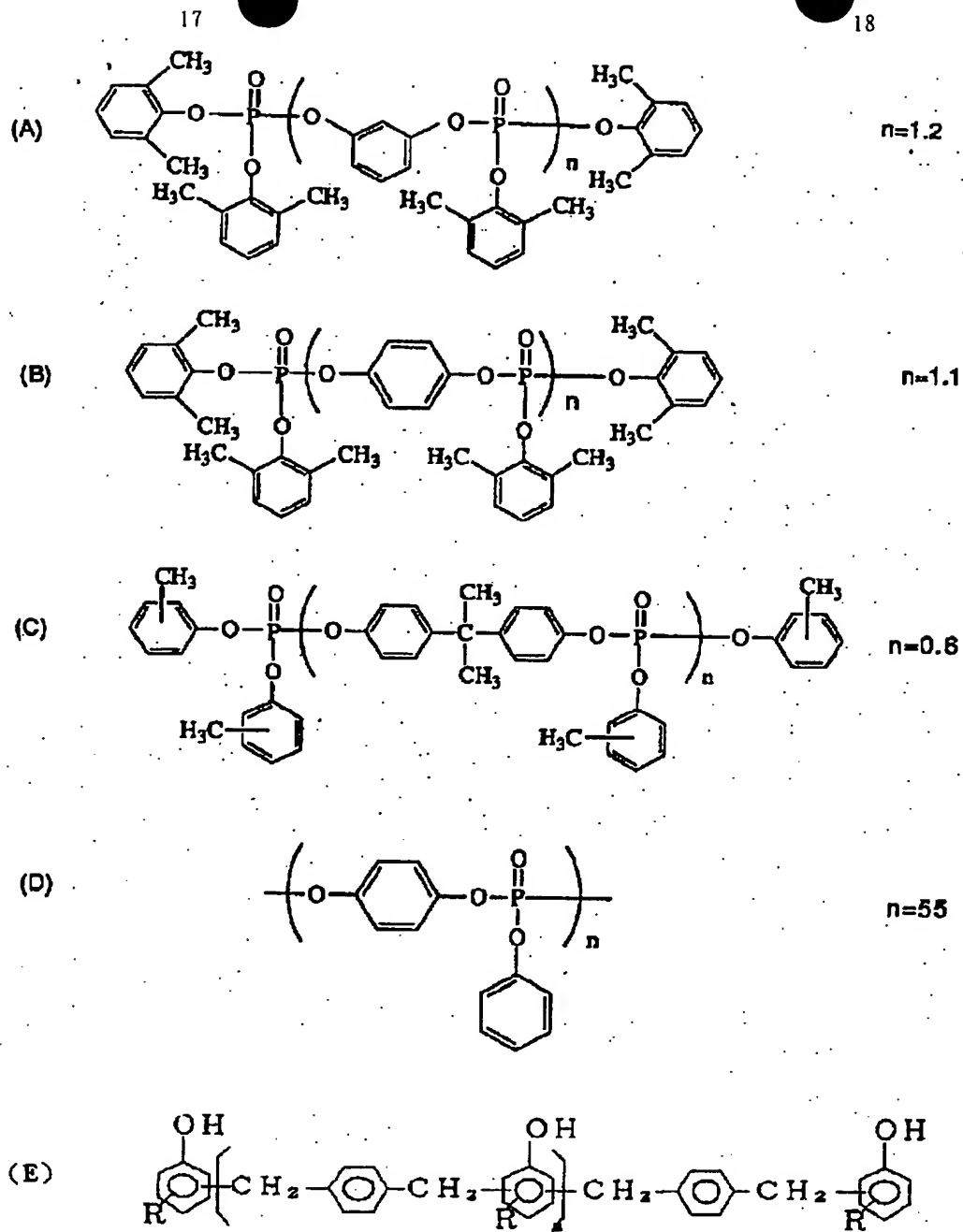
【0063】

【表1】

表 1

名称		内容	添加量 (重量部)
エポキシ樹脂	I	エポキシ当量200のオルソクレゾールノボラック樹脂	*
	II	4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル	*
硬化剤	I	水酸基当量107のフェノールノボラック樹脂	*
	II	下記式Eで表わされるフェノール化合物	*
無機質充填剤		平均粒子径10 μ mの非晶性シリカ	*
難燃剤	I	下記式Aであらわされるリン酸エステル化合物	*
	II	下記式Bであらわされるリン酸エステル化合物	*
	III	下記式Cであらわされるリン酸エステル化合物	*
	IV	下記式Dであらわされるリン酸エステル化合物	*
	V	トリフェニルホスフェート	*
	VI	エポキシ当量400、臭素含有量50重量%ビスフェノールA型樹脂	*
難燃助剤		三酸化アンチモン	*
硬化促進剤		トリフェニルホスフィン	0.1
クランカフ・リタ剤		R-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン	1.0
着色剤		カーボンブラック	0.2
離型剤		ガルナバワックス	0.3
ハイトリカサイト化合物		協和化学工業製 DHT4H	*

* 配合量は表2に記載。



(式(E) においてRはメチル基、nは0.8)

【0064】

【表2】

19
表 2

	エポキシ樹脂添加量 (重量部)		硬化剤添加量 (重量部)		充填剤添加量 (重量部)	難燃剤 種類		難燃剤添加量 (重量部)	ハイドロシリ 系化合物 (重量部)
	I	II	I	II		種類	添加量(重量部)		
実施例 1	0.0	7.9	0.0	7.0	80.0	I	3.5	0	0
実施例 2	0.0	6.0	0.0	4.9	85.0	I	2.5	0	0
実施例 3	2.6	2.6	0.0	4.7	87.0	I	1.5	0	0
実施例 4	0.0	6.1	1.9	1.9	87.0	I	1.5	0	0
実施例 5	0.0	5.5	0.0	4.4	87.0	I	1.5	0	0
実施例 6	0.0	5.0	0.0	4.0	89.0	I	0.4	0	0
実施例 7	0.0	5.5	0.0	4.4	87.0	I	1.5	0	0
実施例 8	0.0	5.5	0.0	4.4	87.0	II	1.5	0	0
実施例 9	0.0	5.5	0.0	4.4	87.0	III	1.5	0	0
実施例 10	0.0	5.5	0.0	4.4	87.0	IV	1.5	0	0
実施例 11	0.0	5.5	0.0	4.4	87.0	I	1.5	0	0.1
実施例 12	0.0	4.3	0.0	3.8	90.0	I	0.3	0	0
実施例 13	0.0	5.5	0.0	4.4	87.0	V	1.5	0	0
比較例 1	0.0	9.0	0.0	7.9	78.0	I	3.5	0	0
比較例 2	0.0	6.3	0.0	5.1	87.0	—	—	0	0
比較例 3	0.0	6.8	0.0	5.6	85.0	VI	0.5	0.5	0
比較例 4	0.0	6.3	0.0	5.1	87.0	—	—	0	0.1

【 0 0 6 5 】

【表 3】

表 3.

	酸素 指数 (%)	難燃性 (UL94)	高温 信頼性 (h)	P K G 充填性	半田 耐熱性	吸水率 (%)
実施例 1	4 5	V - 0	400	良好	0/20	0.28
実施例 2	4 4	V - 0	500	良好	0/20	0.21
実施例 3	4 7	V - 0	>500	良好	0/20	0.19
実施例 4	4 8	V - 0	>500	良好	0/20	0.19
実施例 5	5 0	V - 0	>500	良好	0/20	0.15
実施例 6	5 2	V - 0	>500	良好	0/20	0.13
実施例 7	5 0	V - 0	>500	良好	0/20	0.15
実施例 8	5 0	V - 0	>500	良好	0/20	0.15
実施例 9	5 0	V - 0	>500	良好	0/20	0.15
実施例 10	4 9	V - 0	>500	良好	0/20	0.17
実施例 11	5 0	V - 0	>500	良好	0/20	0.16
実施例 12	5 5	V - 0	>500	良好	0/20	0.12
実施例 13	5 0	V - 0	400	良好	5/20	0.16
比較例 1	4 1	V - 1	200	良好	10/20	0.31
比較例 2	4 0	V - OUT	400	ボイド	0/20	0.13
比較例 3	4 9	V - 0	130	ボイド	2/20	0.25
比較例 4	3 9	V - OUT	400	ボイド	0/20	0.13

【0066】表3に見られるように、本発明のエポキシ 40 【表4】樹脂組成物は、難燃性、半田耐熱性、高温信頼性、パッケージ充填性に優れている。

【0067】さらに上記の組成物の一部を選び、耐湿信頼性試験（PCBT特性寿命測定）を行った。その測定方法は、模擬素子を搭載した16pin，DIP（デュアルインラインパッケージ）を用い、140℃、85％RH、DC20V印加下での断線の有無を評価し、累積故障（断線）率が63％になる時間を求めるものである。

【0068】結果を表4に示す。

【0069】

表 4

	PCBT特性寿命 (h)
実施例 5	8 0
実施例 11	2 5 0
比較例 2	1 0 0
比較例 4	2 5 0

【0070】表4から、リン酸エステル化合物を配合し

た場合、ハイドロタルサイト系化合物を配合することによって、リン酸エステル化合物を配合しない場合に比べて著しく、耐湿信頼性向上効果を見ることができる。

【0071】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物によれば、従来使用されていた難燃剤、難燃助剤を必ずしも用いることなく、難燃性が付与され、さらに流動性・充填性に代表される成形性に優れる。さらに封止に用いて、半導体装置とした場合に、著しく高温信頼性に優れ、また低

10

吸水であることから半田耐熱性に優れる。またハイドロタルサイトをさらに配合することによって耐湿信頼性が著しく向上する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H 0 1 L 23/31

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所